

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2004

REC'D 04 APR 2004

PCT/JP03/00252

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

15.01.03

10/501452

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月15日

出願番号

Application Number:

特願2002-005413

[ST.10/C]:

[JP2002-005413]

出願人

Applicant(s):

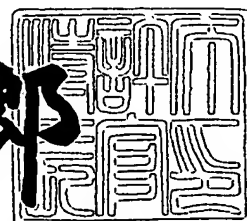
株式会社ピーアイ技術研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特許庁長官
Commissioner
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010108

【書類名】 特許願

【整理番号】 PI02-01

【提出日】 平成14年 1月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/10

【発明の名称】 ポジ型感光性ポリイミド組成物及びその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区港南台 2 - 1 - 6 - 5 0 4

 【氏名】 金 行洲

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区杉田 4 - 3 - 2 - 2 0 5

 【氏名】 石井 裕之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市七里ヶ浜東 4 - 2 5 - 4

 【氏名】 宮村 雅隆

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区並木 1 丁目 1 7 - 1 - 6 0 5

 【氏名】 板谷 博

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区杉田 4 - 1 7 - 1 シティー 9
3 0 9 号

 【氏名】 堀 紳一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 397025417

 【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

【代理人】

 【識別番号】 100106851

 【弁理士】

【氏名又は名称】 野村 泰久

【電話番号】 03-3238-0158

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041391

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 委任状 1

【援用の表示】 平成 1 4 年 1 月 1 5 日提出の包括委任状

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性ポリイミド組成物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーとしてテトラカルボン酸2無水物とジアミンからなるポリイミド樹脂にナフトキノンジアジド化合物をポリイミド固形分に対して5～40wt%添加してなることを特徴とするポジ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項2】 前記フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーが、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル及び/または2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパンからなることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項3】 前記ポジ型感光性ポリイミド組成物がブロック共重合ポリイミド組成物であって、該ブロック共重合ポリイミド組成物の重量平均分子量は10,000～120,000であり（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し、標準ポリスチレンに換算）、分子量分布（ M_w/M_n ）は1～2.5であることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項4】 前記ナフトキノンジアジド化合物が、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル等の低分子芳香族ヒドロキシ化合物であることを特徴とする前記請求項1記載のポジ型感光性ポリイミド組成物。

【請求項5】 フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーとしてテトラカルボン酸2無水物とジアミンからなるポリイミド樹脂にナフトキノンジアジド化合物をポリイミド固形分に対して5～40wt%添加してなるポジ型感光性ポリイミド組成物を生成する重合反応において、 γ -バレロラクトンとピリジン及び/またはN-メチルモルホリンより生成した触媒の存在下でケトン及び/またはエーテル溶媒中160～200℃に加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作り、ついでテトラカルボン酸2無水物及び/またはジアミンを全テトラカルボン酸2無水物と全ジアミンのモル比が0.90～1.10になるように加え、逐次反応

で3成分以上のブロック共重合ポリイミドを製造することを特徴とするブロック共重合ポリイミド製造方法。

【請求項6】前記一段階目で生成したポリイミドオリゴマーの重量平均分子量が800～4000であり（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し、標準ポリスチレンに換算）、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.0～3.0であることを特徴とする前記請求項5記載のブロック共重合ポリイミド製造方法。

【請求項7】前記ケトン溶媒は γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル n -ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンが用いられることを特徴とする前記請求項5記載のブロック共重合ポリイミド製造方法。

【請求項8】前記エーテル溶媒はジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル- t -ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルが用いられることを特徴とする前記請求項5記載のブロック共重合ポリイミド製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶剤に可溶で、しかも接着性、耐熱性、機械的特性及びフレキシブル性に優れ、光照射によってアルカリ水溶液で現像可能である高感度、高解像性能を持つポジ型感光性ポリイミド組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドは、耐熱性や機械的強度、さらには電気絶縁性に優れるため、近年、信頼性が高度に要求されるフレキシブル配線板、半導体の分野への応用が盛んである。さらに高密度、高集積化の要求から感光性ポリイミドを強く求められている。

【0003】

従来、主に使用されている感光性ポリイミドはネガ型で露光部は架橋反応によって3次元ゲルとなり、不溶化し、現像液は有機溶媒を使うが、架橋型感光材料は、有機溶媒現像により、露光部の膨潤が起こるため高解度の微細加工を行う上で不利となる。

【0004】

また、有機溶媒廃液は通常焼却処理をするが、環境保全の観点から重大の問題となっている。これからパターン形成する際にアルカリ水溶液が利用できる、尚且つこの現像液に対して非膨潤で解像性能の高いポジ型感光性ポリイミドが強く要求される。

【0005】

また、従来使用されているネガ型感光性ポリイミドはポリイミドの前駆体であるポリアミク酸のカルボキシル基をエステル化して或いはイオン結合して光架橋反応基を付ける。しかし、この基材は、貯蔵安定性が悪く、且つ現像後、熱硬化する時脱水、イミド化反応を行うため、パターンの寸法安定性と共に膜減りが大きい（ポストバーク後の収縮率が60%程度）という難点があり、用途によっては製造時の歩留まり低下を招くなどの問題もあり、また通常硬化温度は300～400℃で基板に対するダメージが大きく、実用的にはかなり難しい。

【0006】

ポリイミド樹脂は溶媒にかなり難溶のため、溶解する溶媒として、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの非水溶媒が使用されている。これらの非水溶媒を使用したポリイミドワニスは、相対湿度が40%を越える環境で使用する、得ら

れる膜、成型物の表面が白化しやすいという欠点があった。白化すると粉末化してしまい、膜の形成ができない。

【0007】

この白化現象の原因はポリイミドを溶解するために使用した溶媒である、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非水溶媒の吸水性が高いためである。

【0008】

また、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどは塩基性溶媒であるため、ポジ型感光性ポリイミドの光酸発生剤ナフトキノンジアジドの分解が早まり、レジストとしてのライフが短くなる。

【0009】

塗布中白化した膜は、ブリーベークした後透明になる可能性があるが、吸水したため、光酸発生剤であるナフトキノンジアジドが変質し、感度が変わることがあるので、作業上ではかなり支障が生ずるのが現状である。また、これら白化した膜はポリイミド本来の強靱な膜がえられないばかりか、電気特性なども本来の特性が得られない。

【0010】

このため、これらの溶剤に溶かした感光性ポリイミド樹脂をコーティングなどで使用するには、コーティング装置に乾燥空気や窒素ガスを吹き込む、もしくは周囲から水分が入り込まないように覆うなどの工夫が必要であった。

【0011】

また、電子材料として使用する場合には、ポリイミド樹脂からゴミや不純物を細密ろ過装置で除去する必要があり、この場合も、ろ過装置や堰などの受器を乾燥空気や窒素ガスで置換し、もしくは周囲から水分が入り込まないように覆う等の工夫が必要であった。

【0012】

さらに、これらの感光性ポリイミド樹脂をインク化する工程では、ロール処理やミルなどでフィラーと混合させる工程で、同様に乾燥空気や窒素ガスを吹き込む、もしくは周囲から水分が入り込まないように装置全体を覆う等の工夫が必要

であった。

【0013】

このような工夫をしても、感光性ポリイミド樹脂を保存している間もわずかな水分が入り込み、樹脂の粘度が変化し、繰り返し使用に耐えられない等の欠陥があった。

【0014】

同じ出願人は、この白化現象を引き起こす、吸水性の高いN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非水溶媒とは全くことなり、従来は溶解しないとされていたケトンやエーテルに可溶なブロック共重合ポリイミド組成物を別途提案している（特願2001-350832参照）。

【0015】

該提案は、酸触媒の存在下、テトラカルボン酸2無水物とジアミンをケトン及び／またはエーテル溶媒中で逐次反応によって可溶性ブロック共重合ポリイミド組成物を合成するものであり、以下詳述される。

【0016】

上記テトラカルボン酸2無水物としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸2無水物、ピロメリット酸ジ無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボンキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジ無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等があげられ、これらが単独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

【0017】

上記ジアミンとしては、シロキサンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテルエタン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1,4ビス(3

ーアミノプロピル) ピペラジン、イソホロンジアミン、1, 3'-ビス(アミノメチル) シクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキサンメタン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) ビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルスルホンなどがあげられ、これらが単独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

【0018】

シリコーンジアミンは市販されているBY16-853U、BY16-853C(株式会社東レ・ダウコーニング・シリコーンの製品、商品名)、X-22-1660B-3、KF-8010、X-22-161A(信越化学工業株式会社の製品、商品名)等を使用することができる。

【0019】

ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒におけるブロック共重合ポリイミドは、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸2無水物とジアミンを脱水、イミド化反応を行い、反応中に生成する水を反応溶媒との共沸によって反応系外に除去する。NMP等の極性溶媒で合成を行う場合はトルエンを共沸溶媒として加える。

【0020】

通常ポリイミドの溶媒はN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒とされている。これらの溶媒をケトン及び/又はエーテル溶媒に40wt%以下でポリ

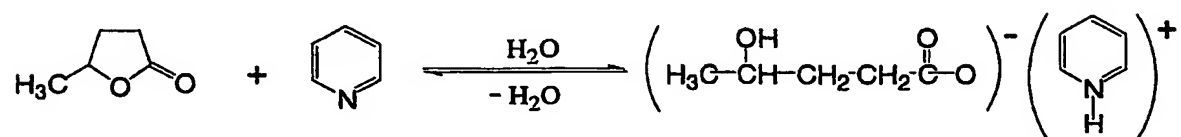
イミド加えて合成することも出来る。

【0021】

ラク톤は、 γ -バレロラク톤を用い、塩基はピリジン、N-メチルモルホリンなどを使用し、平衡反応を触媒として用いることが出来る。

【0022】

【化1】



【0023】

多成分系のブロック共重合体は、分子内に機能性部分と構造型部分を組み込むことによって、感光性、接着性、撥水性、機械的特性等の改良が可能であり、更に、第一段の反応で溶剤可溶のポリイミドオリゴマーにすることによってケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒に難溶のポリイミドの溶解性を増加させることが出来る。

【0024】

上記提案のケトン溶媒はコーティングや混合工程での作業がしやすいこと、また、成型後の溶媒が容易に除去されることが必要で、沸点が80℃以上180℃以下であることが望ましい。

【0025】

このような、ケトン系溶剤として、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル n -ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンが用いられる。

【0026】

特に、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ア

セチルアセトン、ジアセトンアルコールは汎用溶剤として安価であり最適である。

【0027】

上記提案のエーテル溶媒はコーティングや混合工程での作業がしやすいこと、また、成型後の溶媒が容易に除去されることか必要で、沸点が60℃以上200℃以下であることが望ましい。

【0028】

このようなエーテル系の溶剤として、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-*n*-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトールが用いられる。

【0029】

特に、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールは汎用溶剤として安価であり最適である。もちろんこれらの溶剤は単一でも使用できるが、混合で用いてもよく、混合比率はおのこの樹脂組成によって最適な範囲があることはいうまでもない。

【0030】

塗布、乾燥工程では混合系のほうはポリイミド樹脂組成物が安定して使用できるため、好ましい。

ポリマーの組成によってケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒に溶けにくい場合、さらに*N*-メチルピロリドン、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを混合することができる。その量は全溶媒の40%以下、好ましいのは20%以下である。この範囲であれば、白化をある程度押さえることが出来る。

【0031】

分子量が高くなると溶媒に対する溶解性が劣る傾向にある。このため、ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒に可溶なブロック共重合ポリイミドのポリスチレン換算重量平均分子量は10,000～200,000の範囲が実用的である。

【0032】

ケトン、エーテルまたはケトンとエーテルとの混合溶媒に可溶なブロック共重合ポリイミドの合成法を具体的に実施例1、2、3で例示する。

通常ポリイミドの溶媒はN-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒とされている。

【0033】

これらの溶媒は、いずれも溶媒の沸点が高く、本発明で使用するケトンおよびエーテルとは容易に置換することができない。

そこで、NMP等の極性溶媒を用いて合成したポリイミドを、メタノールなどの貧溶媒を用いてポリイミドを沈殿させて反応溶媒を除去する必要がある。

【0034】

これらの工程は通常の高分子樹脂の精製法でよい。樹脂を沈殿したのち、濾過、乾燥する。乾燥したブロック共重合ポリイミド粉末はケトン、エーテルまたはケトンとエーテルとの混合溶媒に溶解する。

【0035】

このとき、溶解しにくい場合は、溶媒の沸点までの範囲で加温して溶解する。また、必要に応じて、攪拌しながら行くと溶解に要する時間を短縮できる。

この発明は、上記提案から派生するものであって、フェノール性水酸基を限定すると共に感光剤を入れて、プリント配線とかLSIへの応用を図るものである。

【0036】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前述した従来感光性ポリイミドの白化するとかライフが短いといった欠点を解消し、周囲から水の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテルに可溶で、アルカリ水溶液で膨潤せず、高い解像性能を持ち、信頼性の優れたポジ型感光性ポリイミドを提供するものである。

【0037】

【課題を解決するための手段】

通常感光性ポリイミドはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性溶媒に溶かしているネガ型ポリイミドが主流である。しかしこれらの非水溶媒を用いた系では水分に対して非常に敏感でかつ、溶剤は水を吸いやすく、それによってポリイミドの表面に白化現象を引き起こす。したがって、作業上ではかなり難点がある。またネガ型の感光性ポリイミドは現像液として有機溶媒を噴霧しながら使用するため、環境上では芳しくない。さらに、現像時にパターンが溶媒を吸着して膨潤するため、微細パターンの加工が難しい。本発明者らは周囲から水分の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテル溶媒中に逐次反応を利用して分子レベルでテトラカルボン酸2無水物とジアミンとの配列が制御できる可溶なポジ型感光性ブロック共重合ポリイミド組成物とその製造方法を見出し、従来感光性ポリイミドの欠点を解消した。

【0038】

すなわち、本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は、フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーとしてテトラカルボン酸2無水物とジアミンからなるポリイミド樹脂にナフトキノンジアジド化合物をポリイミド固形分に対して5～40wt%添加してなることを特徴とする。

【0039】

さらに、前記フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーとして 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル及び／または2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパンからなることを特徴とする。

【0040】

また、前記ポジ型感光性ポリイミド組成物がブロック共重合ポリイミド組成物であって、該ブロック共重合ポリイミド組成物の重量平均分子量は10,000～120,000であり（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し、標準ポリスチレンに換算）、分子量分布（ M_w/M_n ）は1～2.5であることを特徴とする。

【0041】

また、前記ナフトキノンジアジド化合物が1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル等の低分子芳香族ヒドロキシ化合物であることを特徴とする。

【0042】

また、本発明は、フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーとしてテトラカルボン酸2無水物とジアミンからなるポリイミド樹脂にナフトキノンジアジド化合物をポリイミド固形分に対して5～40wt%添加してなるポジ型感光性ポリイミド組成物を生成する重合反応において、 γ -バレロラクトンとピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した触媒の存在下でケトン及び／またはエーテル溶媒中160～200℃に加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作り、ついでテトラカルボン酸2無水物及び／またはジアミンを全テトラカルボン酸2無水物と全ジアミンのモル比が0.90～1.10になるように加え、逐次反応で3成分以上のポジ型感光性ポリイミド組成物である。

【0043】

あるいは、本発明のブロック共重合ポリイミドを製造する方法は、前記一段階目で生成したポリイミドオリゴマーの重量平均分子量が800～4000であり（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し、標準ポリスチレンに換算）、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.0～3.0であることを特徴とする。

【0044】

さらに、前記ケトン溶媒は γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンが用いられることを特徴とする。

【0045】

あるいは、前記エーテル溶媒はジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル

、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル- γ -ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルが用いられることを特徴とする。

【0046】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明者らは鋭意研究の結果、ポリイミドの主鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、それに光酸発生剤ナフトキノンジアジドとの組み合わせによってアルカリ水溶液に可溶にし、尚且つ露光部と未露光部との間に十分溶解の差を取れるようにし、さらに周囲から水分の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテル溶媒中に γ -バレロラクトンと弱塩基のピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した触媒を利用することにより、合成時逐次反応を利用してテトラカルボン酸2無水物とジアミンの配置及びポリイミドの重合度、さらにポリイミドの物性並びに感光特性を分子レベルでの制御できることを見出し、本発明を完成した。

【0047】

すなわち、 γ -バレロラクトンとピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した触媒の存在下にテトラカルボン酸2無水物とジアミンをケトン及び／又はエーテル溶媒中で160℃～200℃加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作り、ついでテトラカルボン酸2無水物及び／またはジアミンを全テトラカルボン酸2無水物と全ジアミンのモル比が0.90～1.10になるように加え、逐次反応で3成分以上のブロック共重合ポリイミドを合成する。

【0048】

ポリイミド溶液に添加する光酸発生剤は次の様なものが用いられる。1、2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル等の低分子芳香族ヒドロキシル化合物

、なお、添加量は膜厚などに応じてポリイミドの固形分に対して6～35wt%を使用する。

【0049】

また、上記のポジ型感光性ポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量が10,000～120,000、好ましくは25,000から80,000である、このポジ型感光性ポリイミド組成物に光酸発生剤を膜厚等に応じて6～35重量%で加え、このポジ型感光性樹脂組成物で被覆した基材を、365～436nmの紫外線照射によって画像を露光し、その照射域をアルカリ性水溶液で除去するパターン形成方法が、本法では有効である。

【0050】

本発明は、現像時アルカリ水溶液に可溶化するためにポリイミドの主鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、モノマーとして3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルスルホン(HOAB)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル(SO₂-HOAB)及び/または2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(HOCF₃AB)を使用するポジ型感光性ブロック共重合ポリイミド組成物である。

【0051】

テトラカルボン酸2無水物としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物(OPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物(DSDA)、ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物(BCD)、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸2無水物(H-PMDA)、ピロメリット酸ジ無水物(PMDA)、2,2-ビス(3,4-ジカルボンキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジ無水物(6FDA)、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物(CP)等があげられ、これらが単独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

【0052】

ジアミンとしては、3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニルスルホン (SO₂-HOAB)、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジヒドロキシビフェニル (HOAB)、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (HOCF₃AB)、シロキサンジアミン、ビス (3-アミノプロピル) エーテルエタン、N, N-ビス (3-アミノプロピル) エーテル、1, 4-ビス (3-アミノプロピル) ピペラジン、イソホロンジアミン、1, 3'-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (p-DADE)、3, 4' ジアミノジフェニルエーテル (m-DADE)、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (m-TPE)、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン (APB)、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP)、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (HF-BAPP)、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (p-BAPS)、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (m-BAPS)、4, 4' ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル (BAPB)、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (p-TPE)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド (ASD)、2, 4-ジアミノトルエン (DAT)、3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABz)、2, 6-ジアミノピリジン (DAPy)、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジメトキシビフェニル (CH₃OAB)、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジメチルビフェニル (CH₃AB)、9, 9'-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (FDA) などがあげられ、これらが単独または2種類以上の組み合わせで使用することができる。

【0053】

シリコーンジアミンは市販されているBY16-853U、BY16-853C (株式会社東レーダウコーニング・シリコーンの製品、商品名)、X-22-1660B-3、KF-8010、X-22-161A (信越化学工業株式会社の製品、商品名) 等を使用することができる。

【0054】

ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒におけるブロック共重合ポリイミドは、弱酸性の γ -バレロラクトンと弱塩基のピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した弱酸性触媒を利用し、ケトン、エーテルまたはケトンとエーテル混合溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸2無水物とジアミンを脱水、イミド化反応を行い、反応中に生成する水を脱水剤トルエンとの共沸によって反応系外に除去する。

【0055】

ケトン系溶剤として、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル n -ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンが用いられる。

【0056】

特に、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコールは汎用溶剤として安価であり最適である。

【0057】

エーテル溶媒はジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル- t -ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルが用いられる。

【0058】

特に、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコー

ルジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルは汎用溶剤として安価であり最適である。

【0059】

もちろんこれらの溶剤は単一でも使用できるが、混合で用いてもよく、混合比率はおのこの樹脂組成によって最適な範囲があることはいうまでもない。

塗布、乾燥工程では混合系のほうはポリイミド樹脂組成物が安定して使用できるため、好ましい。

【0060】

本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は支持基板の上に塗布しブリーベーク工程、露光工程、現像工程、溶媒除去工程を経て、ポリイミドのパターンを形成することができる。基板の上に塗布しブリーベークする工程では半導体ディスク、シリコンウエハー、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガラス、セラミック、銅箔、プリント基板を用いて、感光性ポリイミドをスピナー、ロールコーダ、ダイコーダ、スクリーン印刷による塗布後、ホットプレート、オープンなどを用いてブリーベークする。

【0061】

次いで、露光工程では、支持基板の上に被膜となっているポジ型感光性組成物にマスクを介して紫外線などの活性光線を照射する。露光することによって、露光部にインデンカルボン酸ができ、次の現像工程で露光部と未露光部との間にアルカリ水溶液に対して溶解の差が出るようになる。

【0062】

現像工程では露光部を現像液で除去することによりレリーフパターンを得ることができる。現像液として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどがあげられる。

【0063】

ブリーベーク工程後のポリイミドの表面が疎水性になっているため、現像時現像液になじみにくいことがあるので、現像液中にN-メチルピロリドンなどの溶媒、もしくはアルコール類や界面活性剤を添加することがある。

【0064】

最後の熱処理工程では、合成の段階ですでにイミド化しているため、通常ポリアミック酸の場合、パターン形成後、350℃位で脱水、イミド化する必要があるが、本法で合成した場合パターン中に含まれている溶媒を蒸発させるだけで済むので、250℃の熱処理では十分である。90℃、120℃、180℃、250℃段階的に乾燥したの方が好ましい。

【0065】

ケトン、エーテルまたはケトンとエーテルとの混合溶媒に可溶なブロック共重合ポリイミドの合成法を具体的に実施例1、2、3で例示する。

以下にいくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。なお、種々のテトラカルボン酸2無水物、ジアミンの組合せ、溶媒または光酸発生剤によって、特性ある溶媒可溶のポジ型感光性ブロック共重合ポリイミド組成物が得られるから本発明はこれらの実施例のみに限定されない。

【0066】

(実施例1)

攪拌棒、玉付き冷却機、窒素導入管を備えた4つ口フラスコにビシクロ[2, 2]オクター-2-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸2無水物(アルドリッチ製、分子量248.19、以下BCDという)14.88g(60ミリモル)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(三井化学製、分子量200.00、以下p-DADEという)6.00g(30ミリモル)、触媒として、γ-バレロラクトン0.9g(9ミリモル)及びピリジン1.44g(18ミリモル)、溶媒としてγ-ブチルラクトンを仕込んだ。脱水剤としてトルエンを30g系に加えた。まず室温において窒素雰囲気下で100rpmで10分攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから180℃の油浴で昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。180℃で180rpmで反応させた後、一段階反応を終了とし、分子量測定用にサンリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が1,200、分子量分布(Mw/Mn)1.65であった。

【0067】

フラスコの内温が60℃位まで冷やしたら、2段階反応の仕込みをスタートし

、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル（和歌山精化製、分子量200.00、以下m-DADeという）6.00g（30ミリモル）、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン（セントラル硝子製、分子量：362.33、以下HO-CF₃-ABという）10.87g（30ミリモル）を添加して、ジアミンが均一に溶けてから3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物（宇部興産製、分子量：294.33以下BPDAという）8.82g（30ミリモル）を溶媒γ-ブチラクトンと一緒に添加し、最後に脱水剤トルエン30gをフラスコに入れた。

【0068】

室温でこの状態で100rpmで約1時間攪拌した後、180℃の油浴で昇温して180rpmで2時間45分攪拌して反応させた。その間1時間ごとに溜まった水を抜いた。

【0069】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20wt%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（東ソ製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（Mn）9225、重量平均分子量（Mw）21437、Z平均分子量（Mz）37515、Mw/Mn=2.32、Mz/Mn=4.07であった。

【0070】

上記の合成法で得られたブロック共重合ポリイミド溶液に光酸発生剤1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル（東洋合成工業製、以下PC5という）をポリイミド固形分に対して20wt%添加して、この溶液を0.3μmのフィルタを用いて加圧ろ過してポジ型感光性ポリイミド組成物を得た。

【0071】

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物を相対湿度80%の環境下でスピナーを使用してウェハー上に回転塗布したところ、膜の白化が生じないで均一膜が形成できた。続いて、ホットプレート上で90℃、10分ブリーベークして6.5μmの塗膜を得た。この塗膜にマスクを介して400～800mj/cm²露

光した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの5wt%を現像液とし、室温で7分パドル現像を行い、純水でリンスしてレリーフパターンを得た。パターンのSEM観察により10 μ mのL/Sの底抜け感度が700mj/cm²と判断された。得られたレリーフパターンを120℃、180℃、250℃の3ステップで20分ずつ熱風乾燥機で乾燥し、熱処理した後良好なポリイミド膜のパターンが得られた、未露光部の残膜率が78%であった。

【0072】

(実施例2～10)

他の実施例を以下の表に示す。

【0073】

【表1】

| 番号 | 第 1 段反応 | | | | 第 2 段反応 | | | | 分子量 | 膜厚 (μ m) | 解像性 (μ m) |
|-------|----------------------|---|-----------|---|----------------------|---|-------------------|---|-------|------------------|-------------------|
| | テトラカルボン酸 2 無水物モノマ | | ジアミン | | テトラカルボン酸 2 無水物モノマ | | ジアミン | | | | |
| 実施例 2 | BPDA | 1 | BY16-853U | 2 | BCD | 2 | HOCF3AB | 1 | 45000 | 4 | 2 |
| 実施例 3 | ODPA | 2 | SO2-HOAB | 1 | BPDA | 1 | p-DDS | 2 | 40000 | 10 | 20 |
| 実施例 4 | BCD | 2 | p-DADE | 1 | ODPA | 1 | HOAB | 2 | 50200 | 20 | 25 |
| 実施例 5 | BCD | 1 | BPDA | 2 | BPDA | 2 | p-DDS | 1 | 55200 | 18 | 20 |
| 実施例 6 | BTDA | 2 | KF-8010 | 1 | BPDA | 1 | SO2-HOAB p-DDA | 1 | 38000 | 15 | 20 |
| 実施例 7 | BCD | 2 | m-DADE | 1 | BPDA | 1 | SO2-HOAB | 2 | 48000 | 20 | 25 |
| 実施例 8 | BPDA | 1 | SO2-HOAB | 2 | BTDA | 1 | p-DDS | 1 | 33000 | 15 | 30 |

【0074】

【発明の効果】

以上の如く、本発明によれば、従来の感光性ポリイミドの白化するとかライフが短いといった欠点を解消し、周囲から水の影響を受けにくいケトン及び／またはエーテルに可溶で、アルカリ水溶液で膨潤せず、高い解像性能を持ち、信頼性の優れたポジ型感光性ポリイミドを提供できた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明は、ケトン及び／またはエーテルに可溶で、アルカリ水溶液で膨潤せず、高い解像性能を持ち、微細パターンの加工できる信頼性の優れたポジ型感光性ポリイミドを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は、フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーとしてテトラカルボン酸2無水物とジアミンからなるポリイミド樹脂にナフトキノンジアジド化合物をポリイミド固形分に対して5～40wt%添加してなることを特徴とする。さらに、前記フェノール性ヒドロキシル基を含有するモノマーとして 3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシビフェニルスルホン、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジヒドロキシビフェニル及び／または2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパンからなる。あるいは、本発明のブロック共重合ポリイミドを製造する方法は、重合反応において、 γ -バレロラクトンとピリジン及び／またはN-メチルモルホリンより生成した酸触媒の存在下でケトン及び／またはエーテル溶媒中160～200℃に加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作り、ついでテトラカルボン酸2無水物及び／またはジアミンを全テトラカルボン酸2無水物と全ジアミンのモル比が0.90～1.10になるように加え、逐次反応で3成分以上のブロック共重合ポリイミドを製造する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[397025417]

1. 変更年月日 2000年11月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5

氏 名 株式会社ピーアイ技術研究所